

⑫ 公開特許公報(A) 平3-152557

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月28日

G 03 G 9/087
9/083

7144-2H G 03 G 9/08

3 2 5
1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全17頁)

⑭ 発明の名称 磁性現像剤

⑰ 特 願 平1-289879

⑱ 出 願 平1(1989)11月9日

⑲ 発 明 者	富 山 晃 一	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	久 木 元 力	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	遊 佐 寛	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	瀧 口 剛	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	桑 嶋 哲 人	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キャノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑲ 代 理 人	弁理士 豊田 善雄	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

磁性現像剤

2. 特許請求の範囲

(1) 結着樹脂及び磁性粉を少なくとも含有する磁性トナーを有する摩擦帯電性の磁性現像剤において、磁性トナーの体積平均粒径が6～8 μm であり、更に、5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子が17～60個数%、6.35～10.08 μm の粒径を有する磁性トナー粒子が5～50個数%、12.7 μm 以上の粒径を有する磁性トナー粒子が2.0体積%以下で含有され、5 μm 以下の磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = -0.05N + K$$

[式中Nは5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子の個数%を示し、Vは5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子の体積%を示し、Kは4.6乃至6.7の正数を示す。但しNは、17乃至60の正数を示す。]を満足する粒度分布を示し、更に、該磁

性トナーを構成する、バインダー樹脂のTHF不溶分が5～70重量%含有されており、バインダー樹脂のTHF可溶分のGPCによる分子量分布が、分子量2,000以上乃至15,000未満の領域にピークを有し、且つ分子量15,000～100,000の領域にピーク又は肩を有し、前記バインダー樹脂がカルボン酸基を含有するモノマーと他の共重合可能なモノマーとを共重合せしめたものであることを特徴とする磁性現像剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真等における静電荷像を現像するための磁性現像剤に関し、特に熱ローラ定着性能及び静電荷像の現像性能が改善された磁性現像剤に関する。

〔従来の技術〕

従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利

用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或は溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものであり、そして感光体上に転写せず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

近年このような複写装置は、単なる一般にいうオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、コンピューターの出力としてのデジタルプリンター或はグラフィックデザイン等の高細密画像のコピー用に使われ始めた。

そのため、より高い信頼性が厳しく追及されてきており、それに伴ないトナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければより優れた装置が成り立たなくなっている。

ところで、デジタルプリンター及び高細密画像のコピーにおいてトナーに要求される性能のうち最も重要なものに、細線（ライン）の定着性能と

現像再現性能がある。

定着工程に関しては、種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は熱ローラーによる圧着加熱方式である。

加熱ローラーによる圧着加熱方法はトナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラーの表面に被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行うものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができ、高速度電子写真複写機において非常に有効である。しかしながら上記方法では、熱ローラー表面とトナー像とが熔融状態で加圧下で接触するためにトナー像の一部が定着ローラー表面に付着、転移し、次の被定着シートにこれが再転移して所謂オフセット現象を生じ、被定着シートを汚すことがある。熱定着ローラー表面に対してトナーが付着しないようにすることが熱ローラー定

着方式の必須条件の1つとされている。

一方、細密画像の潜像部分では、露光部と非露光部の境界において電気力線が集中し見掛け上感光体の表面電位が上がる。特に、デジタルプリンターにおいては、潜像がON-OFFの2値の基本画素により構成されるため、露光部と非露光部との境界部における電気力線の集中が大きく、現像工程において基本画素により構成されたライン潜像に現像される単位面積あたりのトナー量が、通常のアナログ画像上のトナー量より多い。従ってこのような画像の定着においては、今まで以上に定着性、オフセット性の良好なトナーが要求されているのが現状である。

また、プリンターとしての使われ方は、同レベルの複写機の3～5倍のコピー量であり、同時に現像の高耐久性及び、高画像安定性も要求されている。

これまでトナーのバインダー樹脂の改良に関する技術として、例えば特公昭51-23354号公報に結着樹脂として架橋された重合体を用いたトナーが

提案されている。その方法に従えば耐オフセット性及び耐巻き付き性の改良には効果があるが、反面架橋度を増すと定着点が上昇してしまい、充分定着温度が低くて耐オフセット性及び耐巻き付き性が良好で且つ十分な定着特性のものは得られていない。一般的に定着性を向上させるためには、バインダー樹脂を低分子量化して軟化点を低下させねばならず、耐オフセット性の改善処置とは相反することになり、また低軟化点とするために必然的に樹脂のガラス転移点が低下し保存中のトナーがブロッキングするという好ましくない現象も起こる。

更に低分子量重合体と、架橋した重合体とをブレンドしたトナーに関し、例えば特開昭58-86558号公報に低分子量重合体と不溶性高分子量重合体を主要樹脂成分とするトナーが提案されている。その方法に従えば定着性の改良は行われる傾向にあるが、低分子量重合体の重量平均分子量/数平均分子量 (M_w/M_n) が3.5以下と小さいこと及び不溶性高分子量重合体の含有量が40～

90重量%と多量であることにより、耐オフセット性を高性能で満足することが難しく、実際上はオフセット防止用液体の供給装置を持つ定着器用でなければ定着性（特に高速定着）、耐オフセット性を充分満足するトナーを生成することは極めて困難である。

また特開昭60-166958号公報に、数平均分子量（ M_n ）500～1,500である低分子量のポリ α -メチルスチレンの存在下で重合して得られる樹脂組成分からなるトナーが提案されている。

特に該公報では、数平均分子量（ M_n ）が9,000～30,000の範囲が好ましいとあるが、耐オフセット性をより向上させるため M_n を大きくしていくと定着性が実用上問題となり、故に高性能に耐オフセット性を満足することは難しい。

又特開昭56-16144号公報にGPCによる分子量分布において、分子量 $10^3 \sim 8 \times 10^4$ 及び分子量 $10^5 \sim 2 \times 10^6$ のそれぞれの領域に少なくとも1つの極大値をもつ結着樹脂成分を含有するトナーが提案されている。この場合、耐オフセット

性、定着性、感光体へのフィルミングや融着、画像性など優れているが、更にトナーにおける耐オフセット性及び定着性のさらなる向上が要望されている。特に定着性をより向上させて他の種々の性能を保つか、或は向上させつつ今日の厳しい要求に対応することが望まれている。

又、特開昭63-223662号公報等ではTHF不溶分を10～60重量部含有し分子量分布にてピークを有する結着樹脂を用いたことで耐オフセット性を達成することが開示されているが、初期においては比較的良好な耐オフセット性を示すものの、プリント回数を重ねることで定着器の熱ローラ表面が汚染され耐オフセット性が悪化する傾向が見られる。特に比表面積の大きい粒径の小さいトナーを使用した現像剤で著しく、現像剤中のトナーの小粒径化の障害となっていた。

更に、現像再現性能に関しては、特に、画像形成装置が有する感光体上の潜像が $100 \mu m$ 以下の線画像の場合に細線再現性が一般に悪く、線画像の鮮明さがいまだ充分ではない。又、最近、デジタ

ルな画像信号を使用している電子写真プリンターの如き画像形成装置では、潜像は一定電位のドットが集まって形成されており、ベタ部、ハーフトーン部及びライト部はドット密度を変えることによって表現されている。ところが、ドットに忠実にトナー粒子がのらず、ドットからトナー粒子がはみ出した状態では、デジタル潜像の黒部と白部のドット密度の比に対応するトナー画像の階調性が得られないという問題点がある。更に、画質を向上させるために、ドットサイズを小さくして解像度を向上させる場合には、微小なドットから形成される潜像の再現性が更に困難になり、解像度及び階調性の悪い、シャープネスさに欠けた画像となる傾向がある。

又、初期においては、良好な画質であるが、コピーまたはプリントアウトを続けているうちに、画質が劣悪化してゆくことがある。この現像は、コピー又はプリントアウトを続けるうちに、現像され易いトナー粒子のみが先に消費され、現像機中に、現像性の劣ったトナー粒子が蓄積し残留す

ることによって起こると考えられる。

これまでに、画質を良くするという目的のために、いくつかの現像剤が提案されている。特開昭51-3244号公報では、粒度分布を規制して、画質の向上を意図した非磁性トナーが提案されている。該トナーにおいて、 $8 \sim 12 \mu m$ の粒径を有するトナーが主体であり、比較的粗く、この粒径では本発明者らの検討によると、潜像への均密なる“のり”は困難であり、かつ、 $5 \mu m$ 以下が30個数%以下であり、 $20 \mu m$ 以上が5個数%以下であるという特性から、粒径分布はブロードであるという点も均一性を低下させる傾向がある。このような粗めのトナー粒子であり、且つブロードな粒度分布を有するトナーを用いて、鮮明なる画像を形成するためには、トナー粒子を厚く重ねることでトナー粒子間の間隙を埋めて見かけの画像濃度を上げる必要があり、所定の画像濃度を出すために必要なトナー消費量が増加するという問題点も有している。

また、特開昭54-72054号公報では、前者よりも

シャープな分布を有する非磁性トナーが提案されているが、中間の重さの粒子の寸法が $8.5 \sim 11.0 \mu\text{m}$ と粗く、高解像性のトナーとしては、いまだ改良すべき余地を残している。

特開昭58-129437号公報では、平均粒径が $6 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、最多粒子が $5 \sim 8 \mu\text{m}$ である非磁性トナーが提案されているが、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子が15個数%以下と少なく、鮮鋭さの欠けた画像が形成される傾向がある。

本発明者らの検討によれば、 $5 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が、潜像の輪郭を明確に再現し、且つ潜像全体への緻密なトナーののりの主要なる機能をもつことが知見された。特に、感光体上の静電荷潜像においては電気力線の集中のため、輪郭たるエッジ部は内部より電界強度が高く、この部分に集まるトナー粒子の質により、画質の鮮鋭さが決まる。本発明者らの検討によれば $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子の量が画質の鮮鋭さの問題点の解決に有効であることが判明した。

又、特公昭63-39905号公報（米国特許4,299,

900号明細書）では、 $20 \sim 35 \mu\text{m}$ の磁性トナーを10～50重量%有する現像剤を使用するジャンピング現像法が提案されている。即ち、磁性トナーを摩擦帯電させ、スリーブ上にトナー層を均一に薄く塗布し、更に現像剤の耐環境性を向上させるために適したトナー粒径の工夫がなされている。しかしながら、細線再現性、解像力等のさらに厳しい要求を考えると、さらに改良が必要である。

更に特開平1-112253号公報においては特定の粒度分布を持った体積平均粒径 $4 \sim 9 \mu\text{m}$ の現像剤が提案されているがアナログの複写機では大きな改良が見られたがデジタル潜像の微小スポットを忠実に再現するためにはさらに改良が望まれている。

上述の如く、定着性能と現像再現性能を共に満足させることのできるトナー、特にデジタル潜像の現像を良好に実施し得るトナーが待望されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、上述の如き問題点を解決するために

なされたものであり、その目的は定着性、オフセット性が共にすぐれ且つ画像再現性が良く、反転カブリのないトナーを有する現像剤を提供することにある。

更に、本発明の目的は長期間の使用においても画像劣化を起こさないトナーを有する現像剤を提供することにある。

更に、本発明の目的は、低い温度で定着し且つ耐ブロッキング性が優れ、特に小型複写機の中の高温雰囲気中でも充分使え得るトナーを有する現像剤を提供することにある。

更に、本発明の目的は、耐オフセット性が優れているトナーであり、更に、生産効率が良いトナーを提供することにある。

更に、本発明の目的は、画像濃度が高く、細線再現性、階調性の優れた磁性現像剤を提供するものである。

更に、本発明の目的は、環境に依存することなく安定した高い画像濃度が維持できる現像剤を提供することにある。

更に、本発明の目的は、多数枚のプリントアウトを続けても定着器の熱ローラ表面が汚染せず初期の良好な耐オフセット性を維持することの可能な現像剤を提供することにある。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

前記のような目的を達成するため、種々の材料をさまざまな角度から鋭意検討した。その結果以下に示す構成の磁性現像剤により達成できることを見出した。

即ち、本発明は結着樹脂及び磁性粉を少なくとも含有する磁性トナーを有する摩擦帯電性の磁性現像剤において、磁性トナーの体積平均粒径が $6 \sim 8 \mu\text{m}$ であり、更に、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有する磁性トナー粒子が17～60個数%、 $6.35 \sim 10.08 \mu\text{m}$ の粒径を有する磁性トナー粒子が5～50個数%、 $12.7 \mu\text{m}$ 以上の粒径を有する磁性トナー粒子が2.0体積%以下で含有され、 $5 \mu\text{m}$ 以下の磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = -0.05N + K$$

〔式中Nは5 μ m以下の粒径を有する磁性トナー粒子の個数%を示し、Vは5 μ m以下の粒径を有する磁性トナー粒子の体積%を示し、Kは4.6乃至6.7の正数を示す。但しNは、17乃至60の正数を示す。〕を満足する粒度分布を示し、(第1図参照)更に、該磁性トナーを構成する、バインダー樹脂のTHF不溶分が5〜70重量%含有されており、バインダー樹脂のTHF可溶分のGPCによる分子量分布が、分子量2,000以上乃至15,000未満の領域にピークを有し、且つ分子量15,000〜100,000の領域にピーク又は肩を有し、前記バインダー樹脂がカルボン酸基を含有するモノマーと他の共重合可能なモノマーとを共重合せしめたものであることを特徴とする磁性現像剤に関する。

本発明について以下に詳細に説明する。

前記のような目的を同時に達成するためさまざまな角度から鋭意検討した。その結果現像剤の定着性、耐オフセット性、トナーの粉碎性という点については酸基を含んだバインダー樹脂のTHF不溶分の割合と、THF可溶分の分子量分

布においては、基本的にTHF不溶分が主に耐オフセット性、巻き付き性、粉碎性に影響を与え、そしてTHF可溶分の分子量15,000未満の成分が主に粉碎性、ブロッキング性、感光体への融着性、フィルミング性、熱ローラの表面汚染そして粉碎装置内壁への融着に影響を与え、更にTHF可溶分の分子量15,000以上の成分が主として耐オフセット性及び定着性に影響を与えていることが判明した。

更に本発明者らの鋭意検討の結果、THF可溶分及び不溶分中のいずれにもカルボン酸基が含有されることが好ましく、THF可溶分中のカルボン酸基の量がTHF不溶分中のカルボン酸基の量よりも多いことが更に好ましいことを見出した。

これは、THF可溶分中の酸基と不溶分中の酸基の水素結合による相互作用と、酸基による定着ローラ表面の離型効果で熱定着ローラへの樹脂成分の付着が起りにくくなり、耐オフセット性が向上するものと考えられる。

更に本発明者らはカルボン酸基がジカルボン酸

布の特定の構成のときに達成できることを見出した。バインダー樹脂をTHFなどの溶剤で溶かすと不溶分と可溶分に分離でき、可溶分はGPCで分子量分布を測定することができる。THF不溶分とTHF可溶分の分子量分布のピークの位置に着目すると、THF不溶分がないかまたは少ない系は粉碎性においてひじょうに不利であり、前述したように粉碎性を良化するためTHF可溶分の分子量分布のピークの位置を単純に低分子量の位置に移行させていく方向は耐オフセット性を悪化させ、耐オフセット性と粉碎性をともに満足することが難しいということを裏付けている。

この検討から、通常考えられているようにTHF不溶分は耐オフセット性のためだけでなく、粉碎性を良化する目的でも特定量含有させることはひじょうに有効であることが判明した。

更にTHF可溶分の分子量分布と定着可能温度が高いか低いという性質(以後、単に定着性という)、耐オフセット性、粉碎性、耐ブロッキング性について検討した。その結果、バインダー樹

として存在する場合に上記効果が大きいことを見出した。これは、2つのカルボン酸基が隣接することにより、より定着ローラからの離型性が向上するものと考えられる。

又、THF不溶分中の酸基がTHF可溶分中の酸基よりも多いと現像剤の現像特性が悪化する傾向がある。

さらに具体的に本発明を説明すると、本発明のトナーに用いられるバインダー樹脂は、THF不溶分(ゲル成分)が5〜70重量%(バインダー樹脂基準)好ましくは20〜60重量%、それ以外のTHF可溶成分のGPCクロマトグラムにおいて、分子量が2000以上乃至15000未満、好ましくは3000〜12000の領域にピークを少なくとも1つ有し、かつ分子量が15000〜100000、好ましくは20000〜70000の領域にピーク又は肩を少なくとも1つ有する。

さらに、好ましくは分子量2000以上乃至15000未満の領域にあるピークと、分子量15,000〜100,000の領域にあるピークまたは肩との間隔

は、分子量5000以上の差があるのが良く、より好ましくは分子量10,000以上の差があるのが良い。

これらの理由は、樹脂組成物中のTHF不溶成分が70重量%を超える場合では、その溶融特性のために、トナーに用いた場合、定着温度の上昇を招き、更に添加剤の分散が悪くなる。更に樹脂混練時に高架橋成分の切断が起り易く、トナーの設計に支障をきたす原因となる。ゲル成分が5%未満では、オフセットが起り易く、更にゲル成分が5%未満で且つ高分子量域が多い場合には、粉砕性が著しく悪化する。又、THF溶媒可溶成分の分子量が2000以上乃至15000未満の領域にピーク値がなく、ピーク値が15000以上であると作成したトナーの定着温度が上昇し、定着温度域がせまくなり、粉砕性も悪化して生産効率の低下を招く。ピーク値の分子量が2000未満であると、作成したトナーは、熱定着ローラが汚染しやすく耐オフセット性が著しく悪くなり、又ブロッキングに問題が生じることがある。もう一方のピーク又は肩の分子量が15000～100000になく、その値が

100000を超える場合では、添加剤の分散性が悪く、定着温度も著しく上昇し、更に粉砕性も著しく悪化する。このピーク又は肩の分子量が15000未満では、作成したトナーは耐オフセット性が悪くなり、ブロッキングに問題を生じることがあるからである。

本発明でのTHF不溶分とは、トナー中の樹脂組成物中のTHF溶媒に対して不溶性となったポリマー成分（実質的に架橋ポリマー）の重合割合を示し、架橋成分を含む樹脂組成物の架橋の程度を示すパラメーターとして使うことができる。THF不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

即ち、トナーサンプル0.5～1.0gを秤量し（W₁、g）、円筒濾紙（例えば東洋濾紙製№86R）に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF 100～200mlを用いて6時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する（W₂、g）。トナー中の樹脂

性体あるいは顔料の如き樹脂成分以外の成分の重量を（W₃、g）とする。THF不溶分は、下記式から求められる。

$$\text{THF不溶分}(\%) = \frac{W_1 - (W_2 + W_3)}{(W_1 - W_3)} \times 100$$

本発明において、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）によるクロマトグラムのピーク又はノ及びショルダーの分子量は次の条件で測定される。

即ち、40℃のヒートチャンパー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに溶媒としてTHF（テトラヒドロフラン）を毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05～0.6重量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を50～200μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えばPressure Chemical Co.製或は東洋ソーダ工業社製の分子量

が 6×10^3 、 2.1×10^4 、 4×10^4 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

なお、カラムとしては、 $10^3 \sim 4 \times 10^6$ の分子量領域を適確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組合せるのが良く、例えばウォータース（Waters）社製のムースチラゲル（styragel）500、 10^3 、 10^4 、 10^5 の組み合わせや、昭和電工社製のショウデックス（shodex）KF-80Mや、KF-802、803、804、805の組合せ、或は東洋曹達製のTSKゲル1G1000H、G2000H、G2500H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H、GMHの組合せが好ましい。

本発明の分子量15,000未満のバインダー樹脂に対する重量%はGPCによるクロマトグラムの分子量15,000未満を切りぬき、分子量15,000以上の

切りめきとの重量比を計算し、前記のTHF不溶分の重量%を使い、全体のバインダー樹脂に対する重量%を算出する。

本発明に係る磁性トナーにおいては、体積平均粒径が6~8 μm を有し、5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子が17~60個数%、6.35~10.08 μm の粒径を有する磁性トナー粒子が5~50個数%、12.7 μm 以上の粒径を有する磁性トナー粒子が2.0体積%以下で含有され、5 μm 以下の磁性トナー粒子群が下記式

$$\frac{N}{V} = -0.05N + K$$

[式中、Nは5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子の個数%を示し、Vは5 μm 以下の粒径を有する磁性トナー粒子の体積%を示し、Kは4.6乃至6.7の正数を示す。但し、Nは、17乃至60の正数を示す。]を満足する粒度分布を有する。

体積平均粒径6 μm 未満ではグラフィック画像などの画像面積比率の高い用途では転写紙上のトナーののり量が少なく画像濃度が低くなりやす

良い。50個数%より多いと、画質が悪化すると共に、必要以上の現像、即ち、トナーののりすぎが起こり、細線再現性が低下し、トナー消費量の増大を招く一方、5個数%未満であると、高画像濃度が得られにくくなる。又、5 μm 以下の粒径の磁性トナー粒子群の個数%(N%)、体積%(V%)の間に、 $N/V = -0.05N + k$ なる関係があり、 $4.6 \leq k \leq 6.7$ の範囲の正数を示す。好ましくは $4.6 \leq k \leq 6.2$ 、更に好ましくは $4.6 \leq k \leq 5.7$ である。先に示したように、 $17 \leq N \leq 60$ 、好ましくは $25 \leq N \leq 60$ 、更に好ましくは $30 \leq N \leq 60$ である。

$k < 4.6$ では、5.0 μm より小さな粒径の磁性トナー粒子数が少なく、画像濃度、解像性、鮮鋭さで劣ったものとなる。従来、不要と考えがちであった微細な磁性トナー粒子の適度な存在が、現像において、トナーの最密充填化を果たし、粗れない均一な画像を形成するのに貢献する。特に細線及び画像の輪郭部を均一に埋めることにより、視覚的にも新鋭さをより助長するものであ

い。これは、後に述べる潜像におけるエッジ部に対して、内部の濃度が下がる理由と同じ原因によると考えられる。体積平均粒径8 μm を越える場合では100 μm 以下の微小スポットから形成されるデジタル潜像の解像度が良好でなく、又、耐久による画像の低下を生じ易い。

又5 μm 以下の粒径の磁性トナー粒子が17個数%未満であると、高画質に有効な磁性トナー粒子が少なく、特に、プリントアウトを続けることによってトナーが使われるに従い、有効な磁性トナー粒子成分が減少して、本発明で示すところの磁性トナーの粒度分布のバラツキが悪化し、画質が次第に低下してくる。また、60個数%を越える場合は、磁性トナー粒子相互の凝集状態が生じ易く、本来の粒径以上のトナー塊となるため、荒れた画質となり、解像性を低下させ、又は潜像のエッジ部と内部との濃度差が大きくなり、中めけ気味の画像となり易い。

又、6.35~10.08 μm の範囲の粒子が5~50個数%であることが良く、好ましくは8~40個数%が

る。即ち、 $k < 4.6$ では、この粒度分布成分の不足に起因して、これらの特性の点で劣ったものとなる。

別の面からは、生産上も、 $k < 4.6$ の条件を満足するには分級等によって、多量の微粉をカットする必要があり、収率及びトナーコストの点でも不利なものとなる。又、 $k > 6.7$ では、必要以上の微粉の存在によって、繰り返しプリントアウトを続けるうちに、画像濃度が低下する傾向がある。このような現象は、必要以上の荷電をもった過剰の微粉磁性トナー粒子が現像スリーブ上に帯電付着して、正常な磁性トナーの現像スリーブへの担持及び荷電付与を阻害することによって発生すると考えられる。

また、12.7 μm 以上の粒径の磁性トナー粒子が2.0体積%以下であることが良く、更に好ましくは1.0体積%以下であり、更に好ましくは0.5体積%以下である。2.0体積%より多いと、細線再現における妨げになる。

トナーの粒度分布は種々の方法によって測定で

きるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

即ち、測定装置としてはコールターカウンターTA-II型(コールター社製)を用い、個数分布、体積分分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びCX-1パーソナルコンピュータ(キヤノン製)を接続し、電界液は1級塩化ナトリウムを用いて約1% NaCl水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、(好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩)を0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アパチャーとして100μアパチャーを用いて、個数を基準として2~40μの粒子の粒度分布を測定して、それから本発明に係るところの値を求めた。

更に本発明の結着樹脂はTHF不溶分及び又はTHF可溶分中に1~70の酸価を有していることが耐ブロッキング性、耐オフセット性を更に向

上させる上で好ましい。

本発明に用いることのできる、カルボン酸価を含有する重合性モノマーとしては以下のものが挙げられる。

アクリル酸、メタクリル酸のようなα, β-不飽和カルボン酸類；マレイン酸、フマル酸のようなα, β-不飽和ジカルボン酸類、n-ブテニルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-ブテニルコハク酸ブチル、n-ブテニルマロン酸、n-ブテニルアジピン酸などのようなアルケニルジカルボン酸類。

本発明で用いることのできるジカルボン酸のハーフエステルモノマーとしては、例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノアリル、マレイン酸モノフェニル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノフェニルなどのようなα, β-不飽和ジカルボン酸のハーフエステル類；n-ブテニルコハク酸モノブチル、n-オクテ

ニルコハク酸モノメチル、n-ブテニルマロン酸モノエチル、n-ドデセニルグルタル酸モノメチル、n-ブテニルアジピン酸モノブチルなどのようなアルケニルジカルボン酸のハーフエステル類；フタル酸モノメチルエステル、フタル酸モノエチルエステル、フタル酸モノブチルエステルなどのような芳香族ジカルボン酸のハーフエステル類；などが挙げられる。

好ましくは無水化が可能なジカルボン酸類及びその誘導体がよい。

この場合、結着樹脂全体量に対し、酸基を含む重合性モノマー量は、1~30重量部が好ましく、結着樹脂全体の酸価としては1~70、更に好ましくは5~50である。

上記の様なジカルボン酸のハーフエステルモノマーが選択される理由としては、後で詳しく述べるが、樹脂の製造方法として懸濁重合法が好ましいからである。該懸濁重合では水系の懸濁液に対して、溶解度の高い酸モノマーのかたちで使用するのは適切でなく、溶解度の低いエステルのかたち

で用いるのが好ましいからである。

本発明のバインダー樹脂を得るための、カルボン酸基を含有する重合性モノマー以外のコモノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン等のスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等の不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、沸化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなどのビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチ

ル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリ

ル、ベンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；更には、ポリエステル型ジアクリレート化合物類、例えば、商品名MANDA（日本化学）が掲げられる。多官能の架橋剤としては、ペ

ルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；のビニル系モノマーが単独もしくは2つ以上で用いられる。

これらの中でもスチレン系共重合体、スチレンアクリル系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましい。

又架橋性モノマーとしては主として2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが用いられる。

本発明に用いられるバインダー樹脂は本発明の目的を達成する為に以下に例示する様な架橋性モノマーで架橋された重合体であることが必要である。

芳香族ジビニル化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオ

ンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート；等が挙げられる。

これらの架橋剤は、他のモノマー成分100重量部に対して、0.01～5重量部（更には0.03～3重量部）用いることが好ましい。

これらの架橋性モノマーのうち、トナー用樹脂に、定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。

本発明にかかわるバインダー樹脂の合成方法は、基本的に2種以上の重合体を合成する方法が好ましい。

即ち、THF不溶分が少なく且つ重合モノマーに可溶な低分子量重合体を重合モノマーに溶解し、モノマーを重合して樹脂組成物を得る方法である。この場合、前者と後者の重合体が均一に混合している組成物が形成される。本発明に用いるバインダー樹脂組成物中の低分子量重合体は、塊状重合法、溶液重合法などの通常用いられる重合法で得ることができる。

又、更に好ましくは溶液重合で酸無水物を含む低分子量重合体を生成し、その後この重合体を重合性モノマーに溶解した後、水系で懸濁または乳化重合しジカルボン酸を生成させることが良い。

又低分子量重合体は、高分子量重合体を与えるモノマーと共に、再び重合するわけであるが溶媒に不溶成分となるまでの架橋域のゲル成分を得る重合法としても、乳化重合法や懸濁重合法が好ましい。

本発明のトナー中には帯電制御剤として従来公知のものが用いられてもよいが感光体の電位の極性により正帯電性、負帯電性の制御剤を用いるこ

とで正負いずれの帯電性の現像剤も調成することが可能である。

該帯電制御剤の添加量はバインダー樹脂100重量部に対し0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。

本発明の磁性トナーは、必要に応じて添加剤を配合してもよい。着色剤としては従来より知られている染料、顔料が使用可能であり、通常、結着樹脂100重量部に対して0.5~20重量部使用しても良い。トナーと混合して使用する添加剤（外添剤）としては、例えばステアリン酸亜鉛の如き滑剤、或は酸化セリウム、炭化ケイ素の如き研磨剤、ケーキング防止剤、或は例えばカーボンブラック、酸化スズ等の導電性付与剤がある。

又、熱ロール定着時の離型性を良くする目的で低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス等のワックス状物質を0.5~5重量%程度磁性トナーに加える（内添する）ことも本発明の好ま

しい形態の1つである。

更に本発明の磁性トナーは着色剤の役割を兼ねても良いが、磁性材料を含有している。本発明の磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、γ-酸化鉄、フェライト、鉄過剰型フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或はこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、ゼレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物等が挙げられる。

本発明に係る静電荷現像用磁性トナーを作製するには磁性粉及びビニル系、非ビニル系の熱可塑性樹脂、必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、その他の添加剤等をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せ

しめ、冷却固化後粉碎及び厳密な分級をおこなって本発明に係るところの磁性トナーを得ることが出来る。

さらに本発明の現像剤に於いては、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上の為、シリカ微粉末をトナーと混合して外添することが好ましい。

本発明に用いられるシリカ微粉末は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上（特に $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ ）の範囲内のものが良好な結果を与える。トナー100重量部に対してシリカ微粉末0.6~1.6重量部、使用するのが良い。

又本発明に用いられるシリカ微粉末は、必要に応じて、疎水化、帯電性コントロールなどの目的でシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤で、或は種々の処理剤を併用して処理されていることも好ましい。

【実施例】

以上、本発明の基本的な構成と特色について述べたが、以下実施例に基づいて具体的に本発明について説明する。

合成例 1

反応器にクメン200重量部を入れ、還流温度まで昇温した。上記混合打つをクメン還流下で4時間かけて滴下した。

スチレンモノマー	77重量部
アクリル酸n-ブチル	13重量部
マレイン酸モノブチル	10重量部
ジ-tert-ブチルパーオキサイド	6重量部

さらにクメン還流下(146～156℃)で重合を完了し、クメンを除去した。得られたスチレン-アクリル酸n-ブチル-マレイン酸モノブチル共重合体は、分子量9000の位置にメインピークを有し、ガラス転移点(T_g)は62℃であった。上記スチレン系共重合体30重量部を下記単量体混合物に溶解し、混合物とした。

スチレンモノマー	45重量部
----------	-------

秤量する。

これをアルミバン中に入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用い、測定温度範囲30℃～200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。

この昇温過程で、温度40～100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点とした。

更に樹脂の酸価は、JIS K-0070に準じて次の方法により測定した。

サンプル2～10gを200～300mlの三角フラスコに秤量し、エタノール：ベンゼン＝1：2の混合溶媒約50ml加えて樹脂を溶解する。溶解性がわるいようであれば少量のアセトンを加えてもよい。フェノールフタレン指示薬を用い、あらかじめ標定されたN/10カ性カリ-アルコール溶液で滴定し、アルコールカリ液の消費量からつぎの計算式(3)で酸価を求めた。

アクリル酸n-ブチル	22重量部
マレイン酸モノブチル	3重量部
ジビニルベンゼン	0.5重量部
ベンゾイルパーオキサイド	1重量部
tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	0.7重量部

上記混合物にポリビニルアルコール部分ケン化物0.1重量部を溶解した水170重量部を加え懸濁分散液とした。水15重量部を入れ窒素置換した反応器に上記分散液を添加し、反応温度70～95℃で6時間懸濁重合反応させた。終了後、分別、脱水、乾燥し、スチレン-アクリル酸n-ブチル-マレイン酸モノブチル共重合体の組成物を得た。得られた樹脂の分子量分布は、分子量0.95万と4.0万にピークを有し、THF不溶物が45重量%、T_g=53℃、酸価が17.0であった。

本発明において樹脂のガラス転移点T_gは示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)を用い測定した。

測定試料は5～20mg、好ましくは10mgを精密に

$$\text{酸価} = \text{KOH (ml数)} \times N \times 56.1 / \text{試料重量} \quad \dots (3)$$

(ただしNはN/10 KOHのファクター)

合成例 2

スチレンモノマー	85重量部
アクリル酸n-ブチル	10重量部
アクリル酸	5重量部
ジ-tert-ブチルパーオキサイド	8重量部

上記各成分を還流温度まで加温させたクメン200重量部中に4時間かけて滴下した。さらにクメン還流下(146～156℃)で溶液重合を完了し、クメンを除去した。得られたスチレン系共重合体はGPCのメインピークの位置する分子量が5000、T_g=65℃であった。

該スチレン系共重合体30重量部を下記単量体混合物に溶解し、混合溶液とした。

スチレンモノマー	48重量部
アクリル酸n-ブチル	21重量部
マレイン酸モノブチル	1重量部
ジビニルベンゼン	0.5重量部

ベンゾイルパーオキサイド	1重量部
tert-ブチルパーオキシ-2- エチルヘキサノエート	0.7重量部

上記混合溶液にポリビニルアルコール部分ケン化物0.1重量部を溶解した水170重量部を加え、懸濁分散液とした。水15重量部を入れ窒素置換した反応器に上記懸濁分散液を添加し、反応温度70～95℃で6時間懸濁重合反応させた。反応終了後に汙別し、脱水、乾燥し、スチレン-アクリル酸n-ブチル-アクリル酸共重合体とスチレン-アクリル酸n-ブチル-マレイン酸モノブチル共重合体の組成物を得た。該組成物は、THF不溶分とTHF可溶分が均一に混合しており、かつスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体とスチレン-アクリル酸n-ブチル-マレイン酸モノブチル共重合体が均一に混合していた。得られた樹脂組成物のTHF不溶分(24メッシュパス、60メッシュオンの粉体で測定)は、40重量%であった。

又、THF可溶分の分子量分布を測定したところ、GPCのチャートにおいて、約0.45万、約

3.4万の位置にピークを有し、樹脂のT_gは58℃で酸価は14.0であった。

合成例3

スチレンモノマー	100重量部
ジ-tert-ブチルパーオキサイド	10重量部

反応器にクメン150重量部を入れ、還流温度まで昇温した。さらに上記混合物をクメン還流下で4時間かけて滴下した。そしてクメン還流下(146～156℃)で重合を完了し、クメンを除去した。得られたポリスチレンは分子量4500にメインピークを有し、T_g=70℃であった。上記ポリスチレン40重量部を下記単量体混合物に溶解し、混合溶物とした。

スチレンモノマー	25重量部
アクリル酸n-ブチル	23重量部
マレイン酸モノブチル	12重量部
ジビニルベンゼン	0.3重量部
ベンゾイルパーオキサイド	1.0重量部

上記混合物にポリビニルアルコール部分ケン化物0.1重量部を溶解した水170重量部を加え懸濁

分散液とした。水15重量部を入れ窒素置換した反応器に上記分散液を添加し、反応温度70～95℃で6時間反応させた。反応終了後、汉別、脱水、乾燥し、ポリスチレンとスチレン-アクリル酸n-ブチル-マレイン酸モノブチル共重合体の組成物を得た。得られた共重合体組成物のTHF不溶分は30重量%、THF可溶分のGPCチャートにおける分子量約0.47万、約5.0万の位置にピークを有し樹脂のT_gは50℃酸価は40.0であった。

合成例4

反応器にキシレン200重量部を入れ、還流温度まで昇温した。

下記混合物をキシレン還流下で4時間かけて滴下した。

スチレンモノマー	89重量部
アクリル酸n-ブチル	10重量部
マレイン酸モノブチル	1重量部
ジ-tert-ブチルパーオキサイド	8重量部

さらにキシレン還流下(138～144℃)で重合を完了し、キシレンを除去した。得られた共重合体

は分子量4,000の位置にメインピークを有しT_g63℃であった。上記共重合体30重量部を下記単量体混合物に溶解し混合溶物とした。

スチレンモノマー	79重量部
アクリル酸n-ブチル	20重量部
マレイン酸モノブチル	1重量部
ジビニルベンゼン	0.38重量部
ベンゾイルパーオキサイド	2.0重量部

上記混合物にポリビニルアルコール部分ケン化物0.1重量部を溶解した水170重量部を加え分散液とした。水15重量部を入れ窒素置換した反応器に上記分散液を添加し、反応温度70～95℃で6時間反応させた。終了後、汉別、脱水、乾燥し、スチレン-アクリル酸モノブチル共重合体の組成物を得た。得られた樹脂の分子量分布は、0.45万と2.9万にピークを有し、THF不溶物が40重量%、T_g=60℃、酸価が3.5であった。

比較合成例1

反応器にクメン150重量%を入れ、還流温度まで昇温する。下記混合物をクメン還流下で4時間

かけて滴下した。

{ スチレンモノマー 100 重量部
 ジ-tert-ブチルパーオキサイド 1 重量部
 さらにクメン還流下 (138 ~ 143℃) で重合を完了し、クメンを除去した。得られたポリスチレンは、分子量11000の位置にメインピークがあり、 $T_g = 82^\circ\text{C}$ であった。

上記ポリスチレン30重量部を下記単量体混合物に溶解し混合溶液とした。

{ スチレンモノマー 50 重量部
 アクリル酸 n-ブチルモノマー 20 重量部
 ジビニルベンゼン 0.3 重量部
 ベンゾイルパーオキサイド 0.8 重量部

上記混合物を合成例1と同様にして懸濁重合を行い、ポリスチレンとスチレン-アクリル酸 n-ブチル-アレイン酸モノブチル共重合体の組成物を得た。酸価は0.5であった。この共重合体組成物のTHF不溶分は15重量%であり、THF可溶分の分子量分布を測定したところGPCチャートにおいて約1.9万、4.2万の位置にピークを有し樹脂の T_g は 65°C であった。

比較合成例2

下記単量体混合物に、ポリビニルアルコール部分ケン化物0.1重量部を溶解した水170重量部を加え、懸濁分散液とした。

{ スチレンモノマー 69 重量部
 アクリル酸 n-ブチル 25 重量部
 マレイン酸モノブチル 6 重量部
 ビジニルベンゼン 0.9 重量部
 ベンゾイルパーオキサイド 3 重量部

この分散液を水15重量部を入れ窒素置換した反応器に上記分散液を添加し、反応温度 $70 \sim 95^\circ\text{C}$ で6時間懸濁重合反応させた。反応終了後、分別、脱水、乾燥し、スチレン-アクリル酸 n-ブチル-マレイン酸モノブチル共重合体を得た。

この共重合体は、メインピークが分子量約17,000の位置にあり、分子量15,000未満には実質的にピークはなかった。

又、 $T_g = 60^\circ\text{C}$ 、酸価は20.5、THF不溶分は30重量%であった。

実施例1

{ 合成例1の共重合体 100 重量部
 磁性体 (四三酸化鉄) 100 重量部
 3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸微粉末 2 重量部
 低分子量プロピレン-エチレン共重合体 3 重量部

上記材料をブレンダーでよく混合した後、 130°C に設定した2軸混練押出機にて混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルにて粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。更に、得られた分級粉をコアング効果を利用した多分割分級装置 (日鉄鉱業社製エルボジェット分級機) で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して体積平均粒径 $6.3 \mu\text{m}$ の磁性トナーを得た。

得られた磁性トナーを前述の如く100 μ のアバチャーを具備するコールターカウンタTA II型を用いて測定したデータを表1に示す。

更に、ここで得られた磁性トナー100重量部に対してコロイダルシリカ微粉体1.0重量部を乾式

混合し、磁性現像剤を得た。

次いでここで得られた磁性現像剤を用いて画出し試験を行なった。試験結果を表2に示す。画出しには小型レーザービームプリンター (キャノン製LBP-8 II) のスキャナー部を改良し50 μ までの微小スポットによる潜像が作れるようにして初期の画質、定着性、及び5000枚プリント後の耐オフセット性、定着ローラ汚れを評価した。

定着性は常温常湿環境下 (23.5°C 60%) にて評価機が環境になじんだ状態から電源を入れウェイトアップ直後に200 μ 幅の横線パターン (線幅200 μ , 間隔200 μ) をプリントアウトし (A4タテ)、1枚目のプリント画像を定着性の評価に用いた。定着性の評価は画像をシルボン紙で5往復100 g荷重でこすり、画像のはがれを反射濃度の低下率 (%) で評価した。

定着ローラ汚れは新しい定着パッドを用いドット比率4%の文字パターンを5000枚連続でプリントアウト (A4タテ) した後の定着器熱ローラの汚れを目視で観察した。

又上記観察後100 μ横線パターンを300枚連続プリント(A4タテ)後30秒間休止しその後プリントを再開し、直後の1枚目の裏汚れの程度で耐オフセット性を評価した。

又微小ドット再現性は第2図に示すような正方形の一辺が80 μm及び50 μmのチェッカー模様の画像の再現性を顕微鏡により画像の鮮鋭さ、非画像部への飛びちりに着目して観察し評価したものである。尚評価には表面平滑度10[sec]以下のボンド紙を用いた。

以下に評価基準を示す

(1) 定着性

- …良好
- △ …やや不良だが実用可
- × …実用不可

(2) 定着器 熱ローラ汚れ

- …全く汚れない
- △ …ほとんどわからない程度の汚れ
- △ …汚れているが実用可(オフセットしない)
- × …汚れが目立ち実用不可(オフセット生じる)

磁性体(四三酸化鉄)	100重量部
3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸微粉末	3重量部
低分子量プロピレン-エチレン共重合体	3重量部

上記材料を実施例1と同様の方法を用いて磁性トナー(粒度分布は表1に示す)を得た。更に、この磁性体100重量部に対してコロイダルシリカ微粉末1.1重量部を乾式混合し、磁性現像剤を得た。

次いで、ここで得られた磁性現像剤を用いて、実施例1と同様の方法で画出し試験を行なった。試験結果を表2に示す。

実施例4

合成例4の共重合体	100重量部
磁性体(四三酸化鉄)	90重量部
モノアゾ系Fe錯体	2重量部
低分子量プロピレン-エチレン共重合体	3重量部

上記材料を実施例1と同様の方法を用いて、磁性トナー(粒度分布は表1に示す)を得た。さらに、この磁性トナー100重量部に対してコロイダルシリカ微粉末1.1重量部を乾式混合し、磁性現

(3) 耐オフセット性(休止後裏汚れ)

- …全く汚れない
- △ …ほとんどわからない
- △ …汚れているが実用可
- × …汚れが目立ち実用不可

実施例2

合成例2の共重合体	100重量部
磁性体(四三酸化鉄)	90重量部
3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸微粉末	1重量部
低分子量プロピレン-エチレン共重合体	4重量部

上記材料を実施例1と同様の方法を用いて、磁性トナー(粒度分布は表1に示す)を得た。更にこの磁性トナー100重量部に対して、コロイダルシリカ微粉末0.8重量部を乾式混合し、磁性現像剤を得た。

次いで、ここで得られた磁性現像剤を用いて、実施例1と同様の方法で画出し試験を行なった。試験結果を表2に示す。

実施例3

合成例3の共重合体	100重量部
-----------	--------

像剤を得た。

次いで、ここで得られた磁性現像剤を用いて、実施例1と同様の方法で画出し試験を行なった。試験結果を表2に示す。

実施例5

合成例4の共重合体	100重量部
磁性体(四三酸化鉄)	100重量部
ニグロシン	2重量部
低分子量エチレンプロピレン共重合体	4重量部

上記材料を実施例1と同様の方法を用いて磁性トナー(粒度分布は表1に示す)化した。更にこの磁性トナー100重量部に対してアミノシラン処理コロイダルシリカ微粉末1.1重量部を乾式混合し、磁性現像剤を得た。

この現像剤をレーザー光を用いたデジタル複写機(キャノン製NP-9330)を用いて画出し試験を行なった。

試験結果を表2に示す。

比較例1

比較合成例1の共重合体	100重量部
-------------	--------

磁性体（四三酸化鉄） 100重量部
 3,5-ジターシャリブチルサリチル酸 2重量部
 低分子量プロピレン-エチレン共重合体 3重量部

上記材料を実施例1と同様の方法を用いて、磁性トナー（粒度分布は表1に示す）を得た。更に、この磁性トナー100重量部に対してコロイダルシリカ微粉体1.0重量部を乾式混合し、磁性現像剤を得た。

次いで、ここで得られた磁性現像剤を用いて、実施例1と同様の方法で画出し試験を行なった。試験結果を表2に示す。

比較例2

合成例3の共重合体 100重量部
 磁性体（四三酸化鉄） 60重量部
 3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸 3重量部
 低分子量プロピレン-エチレン共重合体 3重量部

上記材料を実施例1と同様の方法を用いて、磁性トナー（粒度分布は表1に示す）を得た。更に、この磁性トナー100重量部に対してコロイダルシリカ微粉体0.5重量部を乾式混合し、磁性現

像剤を得た。

次いで、ここで得られた磁性現像剤を用いて、実施例1と同様の方法で画出し試験を行なった。試験結果を表2に示す。

比較例3

比較合成例2の共重合体 100重量部
 磁性体（四三酸化鉄） 60重量部
 3,5-ジターシャリブチルサリチル酸 3重量部
 低分子量エチレンプロピレン共重合体 3重量部

上記材料を実施例1と同様の方法を用いて、磁性トナー（粒度分布は表1に示す）化した。更に、この磁性トナー100重量部に対してコロイダルシリカ微粉体1.1重量部を乾式混合し、磁性現像剤を得た。

次いで、ここで得られた磁性現像剤を用いて、実施例1と同様の方法で画出し試験を行なった。試験結果を表2に示す。

（以下余白）

第1表
トナーの粒度分布

	≦5μmの 粒子個数%	≧12.7μmの 粒子体積%	5.35~10.08μm の粒子個数	体積平均粒径 (μm)	≦5μmの粒子 個数%/体積%
実施例1	50.0	0.0	21.0	5.4	2.4
" 2	51.0	0.0	17.5	6.1	2.1
" 3	34.0	0.1	40.0	8.0	4.4
" 4	42.0	0.3	31.5	7.1	3.3
" 5	49.0	0.0	22.0	6.5	2.5
比較例1	31.0	0.8	39.5	7.6	4.0
" 2	9.0	36.0	46.0	12.2	20.0
" 3	38.0	0.0	38.0	7.0	3.4

第2表

	定着性	耐オフセット性	粉砕性	定着剤 ローラー汚れ (5,000枚後)	Dmax (初期20枚後)	80μm ドット再現性	50μm ドット再現性
実施例1	○	○	○	○	1.33	○	○
実施例2	○	○	○	○△	1.37	○	○
実施例3	○	○	○	○△	1.30	○	△
実施例4	○	○	○	○△	1.35	○	○
実施例5	○	○	○	○△	1.37	○	○
比較例1	×	△	×	×	1.33	○	○
比較例2	○	○	○	○△	1.30	△	×
比較例3	×	△	×	○	1.35	○	○

【発明の効果】

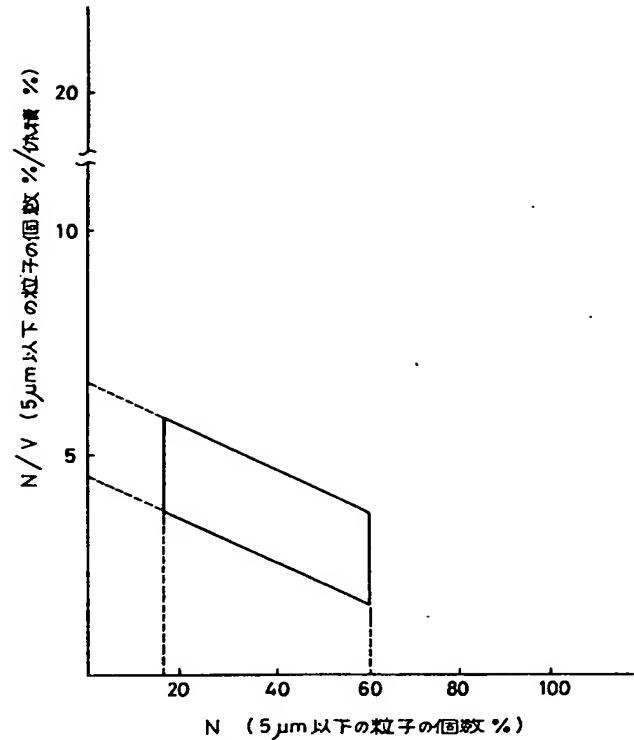
以上説明した通り、本発明によれば従来問題であった耐オフセット性や定着器のローラの汚れが改善され、高品質の画像を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の現像剤中のトナー粒子の粒度分布を示す図であり、第2図は本発明において微小ドット再現性を評価する際に利用するチェッカー模様を示す図である。

出願人 キヤノン株式会社
代理人 豊田 善雄
" 渡辺 敬介

第1図

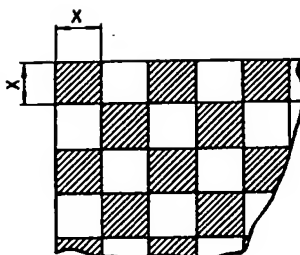


手続補正書

平成3年2月1日

特許庁長官 植松 敏 殿

第2図



1. 事件の表示

特願平1-289879号

2. 発明の名称

磁性現像剤

3. 補正をする者

事件との関係・特許出願人

〒146

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(100) キヤノン株式会社

代表者 山路 敬三

4. 代理人

〒100

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

三信ビル 204号室 電話3501-2138

豊田・渡辺内外特許事務所

(5941) 弁理士 豊田 善雄

同 所

(9682) 弁理士 渡辺 敬介



特許庁
3.2.1

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

本願明細書中、第40頁16行目と17行目の間に下記記載を挿入する。

「なお、本合成例においては、THF不溶分の測定は以下のように行った。すなわち、サンプル0.5gを秤量し(W_1 , g)、円筒濾紙(東洋濾紙製No. 86R、 28×100 mm)に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF200mlを用い、約4分に1回の割合でTHFを流出させて6時間抽出した。抽出終了後、THF可溶分をエバポレートした後、 100°C で真空乾燥し、可溶樹脂成分量(W_2 , g)を求め、サンプル中のTHF不溶分を下記の式より算出した。

$\text{THF不溶分} = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100 \quad (\%)$ 」